

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DICKSON, ELizabeth, Anne
Reckitt Benckiser Plc
Group Patents Department
Dansom Lane
Hull HU8 7DS
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

WAESCHENBACH, Guido
Blütenweg 41
D-69198 Schriesheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☒ the residence

Name and Address

WAESCHENBACH, Guido
4 Winding Ridge
Oakland
New Jersey 07436
United States of America

State of Nationality

DE

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Sean Taylor Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DICKSON, Elizabeth, Anne
Reckitt Benckiser Plc
Group Patents Department
Dansom Lane
Hull HU8 7DS
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:									
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor								
<input checked="" type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative								
Name and Address DERIS PATENTS AND TRADEMARKS AGENCY LIMITED Inebolu Sok. No: 3 Derya Han Kat: 5 Kabatas Setüstü 80040 Istanbul Turkey	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No. 90 212 252 61 22</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No. 90 212 293 76 76</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No. 90 212 252 61 22		Facsimile No. 90 212 293 76 76		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No. 90 212 252 61 22									
Facsimile No. 90 212 293 76 76									
Teleprinter No.									
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:									
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name								
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality								
<input type="checkbox"/> the residence									
Name and Address DICKSON, Elizabeth, Anne Reckitt Benckiser Plc Group Patents Department Dansom Lane Hull HU8 7DS United Kingdom	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No. 44 1482 582909</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No. 44 1482 582902</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No. 44 1482 582909		Facsimile No. 44 1482 582902		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No. 44 1482 582909									
Facsimile No. 44 1482 582902									
Teleprinter No.									
3. Further observations, if necessary:									
4. A copy of this notification has been sent to:									
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Sean Taylor Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DICKSON, Elizabeth, Anne
Reckitt Benckiser Plc
Group Patents Department
Dansom Lane
Hull HU8 7DS
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant

 ☐ the inventor

 ☐ the agent

 ☐ the common representative

Name and Address

BENCKISER N.V.
Schiphol Airport
WTC AA Schiphol Boulevard 229
NL-1118 BH Amsterdam
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person

 ☒ the name

 ☒ the address

 ☐ the nationality

 ☐ the residence

Name and Address

RECKITT BENCKISER N.V.
Kantoorgebouw De Appelaer
De Fruittuinen 2-12
2132 NZ Hoofddorp
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

RECKITT BENCKISER N.V. is now the sole Applicant for all Designated States except the United States of America. BENCKISER TEMİZLIK MALZEMESİ SANAYİ VE TİCARET A.Ş. is no longer a joint Applicant.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office

 ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority

 ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority

 ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Sean Taylor Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DICKSON, Elizabeth, Anne
Reckitt Benckiser Plc
Group Patents Department
Dansom Lane
Hull HU8 7DS
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address WIEDEMANN, Ralf Westendstrasse 16 D-67059 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address WIEDEMANN, Ralf Langgaesserweg 10 64347 Griesheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Sean Taylor
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DERIS PATENTS AND TRADEMARKS

AGENCY

Inebolu S. No: 3

Derya Han. No: 5

Kabatas

Setüstü

80040 Istanbul

TURQUIE

RECEIVED WITH THANKS

: 13.MAR2001

: 56348

IPMS No :

In. Corr. No :

Out. Corr. No :

Doc. No :

DERIS PATENT AND TRADEMARKS
AGENCY LIMITED**IMPORTANT NOTIFICATION**

Date of mailing (day/month/year) 16 February 2001 (16.02.01)	
Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)
Applicant BENCKISER N.V. et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

AU,CA,CN,JP,KP,KR,NZ,PL,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,EP,AE,AL,AM,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CH,CU,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Antonia Muller
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50; C11D 17/00		
Applicant BENCKISER N.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 49 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 February 2000 (28.02.00)	Date of completion of this report 06 November 2000 (06.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/AT	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/TR99/00036

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages _____, as originally filed.
 pages _____, filed with the demand.
 pages 1-38, filed with the letter of 16 May 2000 (16.05.2000),
 pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19.
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 39-48, filed with the letter of 16 May 2000 (16.05.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 2 pages, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____
☐ the claims, Nos. _____
☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/TR 99/00036

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents cited in the search report of 22 December 1999:

DE-A-20 07 413 describes detergent mouldings comprising a plurality of outer shells and a core composed of detergent active substances and/or additives.

DE-A-20 65 153 describes multicomponent detergent mouldings comprising a filler and a sheath which consists essentially of sodium silicate and other standard detergent components.

WO-A1-98/45392 describes a dishwasher detergent comprising weakly foaming or non-foaming detergents and a water-insoluble quaternary ammonium compound with antimicrobial activity.

DE-C-23 60 30 discloses a package for chemical, oxygen-releasing bleaching agents, such as sodium peroxide, in a washing powder, the container filled with bleaching agent being tightly closed at both ends by loose lids retained on the container by a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substance with a low melting point.

2. It is noted that the priority claim of the present application was assumed without further examination to be valid without limitations. Consequently, document WO-A1-98/45392, which was published after the priority date of the present application, was not taken into account when assessing novelty and inventive step.

3. Claim 1

None of the international search report citations describes a composition having all the features of the composition as per Claim 1 of the present application.

Claim 1 therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Claims 2-51 describe advantageous embodiments of the composition as per Claim 1, as well as a method for using the same, and therefore meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

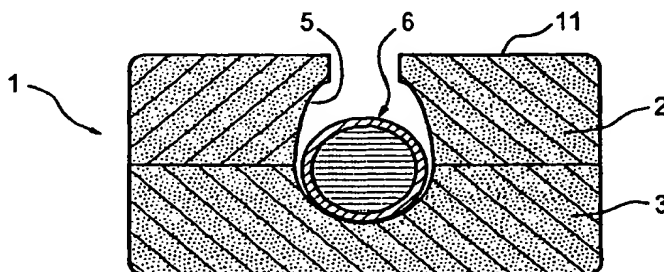
The subject matter of the application is therefore clearly industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50, C11D 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06505 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/TR99/00036 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1999 (29.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 34 178.4 29. Juli 1998 (29.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BENCKISER N.V. [NL/NL]; Schiphol Airport, WTC AA Schiphol Boulevard 229, NL-1118 BH Amsterdam (NL). BENCKISER TEMIZLIK MALZEMESI SANAYI VE TICARET A.Ş [TR/TR]; Emirhan Cad., Barbaros Plaza, C Blok Kat: 19 No: 145, Balmumcu, 80700 Istanbul (TR). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAESCHENBACH, Guido [DE/DE]; Blütenweg 41, D-69198 Schriesheim (DE). WIEDEMANN, Ralf [DE/DE]; Westendstrasse 16, D-67059 Ludwigshafen (DE). CARBONELL, Enric [ES/ES]; Calle Paul Alcover, 39, E-08017 Barcelona (ES). ENDLEIN, Edgar [DE/DE]; Sandtorferweg 113a, D-68623 Lampertheim (DE). GIBIS, Karl, Ludwig [DE/DE]; Adlerstrasse 6, D-67065 Ludwigshafen (DE).		(74) Anwalt: DERIS PATENTS AND TRADEMARKS AGENCY LIMITED; Inebolu Sok. No: 3, Derya Han Kat: 5, Kabatas, Serüstü, 80040 Istanbul (TR). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>

(54) Title: COMPOSITION FOR USE IN A WATER RESERVOIR

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERWENDUNG IN EINEM WASSERRESERVOIR

(57) Abstract

The invention relates to a composition for use in a water reservoir in kitchens or sanitary installations, which is characterized in that it consists of a base composition which becomes active substantially after it is added to a first quantity of water placed into the water reservoir; at least one particle having at least one core which contains at least one substance which substantially becomes active after the first quantity of water has been at least partly withdrawn from the water reservoir and fresh water has been added into same; and a coating which substantially fully encloses the core(s) and contains at least one compound whose solubility increases as the concentration of a specific compound in the surrounding medium decreases. The invention provides for means to prevent a significant dissolution of the coating or a significant detachment of the coating from the core(s) until fresh water has been added to the water reservoir.

(57) Zusammenfassung

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich.

Derartige Zusammensetzungen sind in unterschiedlichen Formen für unterschiedliche Einsatzzwecke bekannt, beispielsweise zum Entkalken von Kaffeemaschinen oder zum Reinigen und Entkalken von Toiletten als Zusatz zum Spülkasten.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die gleichzeitige Zudosierung von möglicherweise bei simultaner Verwendung nicht vollständig kompatiblen Substanzen zu ermöglichen, die ihre Funktion(en) zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten entfalten.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 07 413 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweist, aber löslich wird, wenn die Ionenstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel miteinzubeziehen, die im flüssigen Reinigungsmittel selbst instabil sind oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzt.

te. Es wird auch vorgeschlagen, diese Technik einzusetzen, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern.

In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbare Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispergierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält.

Die japanische Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1-4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist; und

C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen.

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalischem, Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzhülle zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetal-dialkylaminoacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzhülle soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Verbindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzhülle zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Auflösungsverhalten zeigt) mit einem Material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Maschinengeschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu

vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur sowie bzw. besonders die Kontaktzeit mit der Waschlösung als auslösender Faktor eingesetzt wird, was die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte daher deutlich einschränkt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Maschinengeschirrspülmittel mit verzögerter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Klarspülgang übertragen wird.

Nachteilig hieran ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen jedes Gerätetyps erst im Klarspülgang freigesetzt wird. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des geschilderten Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, mit der es möglich ist, gleichzeitig zudosierte Produkte mit unterschiedlicher Funktionalität zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten freizusetzen. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl der miteinander zu kombinierenden Materialien zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einen (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir ausreichend hoch, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Weiterhin ist bevorzugt vorgesehen, daß das (die) Teilchen mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich - weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium - im Zeitraum von der Zugabe der Zusammensetzung zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs bis zur zumindest teilweisen Entleerung derselben aus dem Wasserreservoir auf- oder ablöst.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette vorliegt.

Eine Ausführungsform der Erfindung schlägt vor, daß das mindestens ein Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Besonders bevorzugt ist es dabei, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann der mindestens eine Hohlraum ein oder mehrere Teilchen enthält, das allein bzw. die zusammengekommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum.

Es ist bevorzugt, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

In einer Alternative der Erfindung ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet.

In einer anderen Alternative ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes fixiert, bevorzugt durch einen Kleber.

In einer weiteren Ausführungsform kann vorgesehen sein, daß der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet ist.

Die Erfindung schlägt auch vor, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist.

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß in dem Hohlraum ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß der Hohlraum eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette ist, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen so in dem Hohlraum oder der Vertiefung aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung lediglich ein einziges Teilchen enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung im wesentlichen übereinstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberfläche(n), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

Die Erfindung schlägt auch vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung sich zu der (den) Oberfläche(n) nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung hindurchtreten kann (können).

Dabei ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

In einer weiteren Alternative ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind).

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung mit einem Kleber fixiert ist (sind).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH⁻-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Es ist besonders bevorzugt, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.

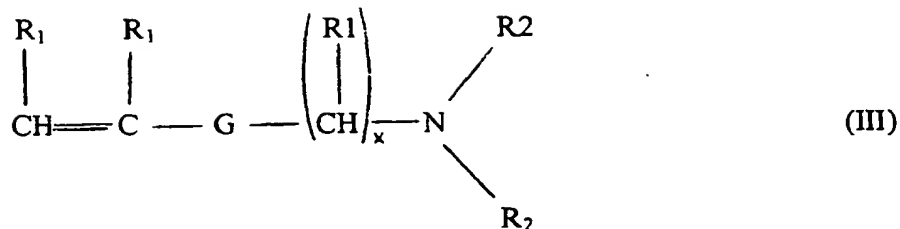
Ferner ist es bevorzugt, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

Die Erfindung sieht auch vor, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

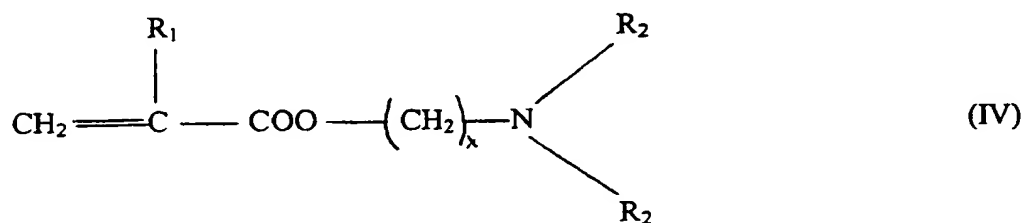
Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin.

In einer bevorzugten Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV:



wobei R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridingruppe oder eine Imidazolgruppe.

In noch einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ -Carrageenan umfaßt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+ -Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die Verbindung umfaßt bevorzugt ein Polymer.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.

In einer Alternative kann vorgesehen sein, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.

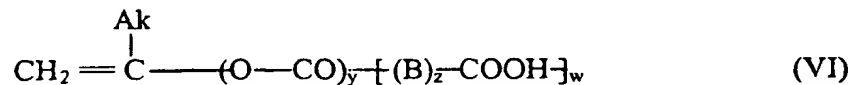
Besonders bevorzugt vorgesehen ist, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.

In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, und x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI:



wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner freien Hydroxylgruppe mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Veretherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.

Weiterhin sieht die Erfindung vor, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.

Es kann vorgesehen sein, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vorliegt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie die gestellte Aufgabe mit hervorragenden Ergebnissen löst. Die Basiszusammensetzung, z.B. in Form einer Tablette, wird nach Zusatz zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Entkalkung, etc.). Das erfindungsgemäße Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfalten sollen, wobei hierfür die unterschiedlichsten Substanzen in Betracht kommen, bspw. Duftstoffe, Desinfektionsmittel, Indikatoren für den pH-Wert, etc..

Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Konzentration einer spezifischen Verbindung, z.B. eines spezifischen Ions wie dem OH^- -Ion oder dem H^+ -Ion (und damit einem spezifischen pH-Wert), und ggf. der Temperatur der ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf- oder ablöst. Erst wenn diese Konzentration durch zumindest teilweise Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser, d.h. durch Verdünnung, signifikant absinkt, wird die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials so stark heraufgesetzt, daß dieses sich schnell auf- oder ablöst und das eigentlich wirksame Kernmaterial in das umgebende Medium freisetzt.

Als Alternative zu der bevorzugt eingesetzten Tablettenform der Basiszusammensetzung sind auch andere Darreichungsformen möglich und vom Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung mitumfaßt. So können die Teilchen mit der auf eine Veränderung der Konzentration der spezifischen Verbindung in ihrer Löslichkeit veränderlichen Umhüllung durch ein Granulationsverfahren oder einem ähnlichen Prozeß mit der Basiszusammensetzung verbunden, beispielsweise umhüllt werden. Um für diese Ausführungsform einen ggf. erwünschten verminderten Kontakt zwischen der Umhüllung und der Basiszusammensetzung zu gewährleisten, können die Teilchen mit einem weiteren Schutzmantel umgeben werden, der beispielsweise aus einer unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung in Wasser löslichen Verbindung besteht. Mit dieser Ausführungsform würden während der Zeit zwischen der Zugabe der Zusammensetzung zum Wasserreservoir und dem zumindest teilweisen Entleeren

desselben und dem Zulauf von Frischwasser ebenfalls zunächst die Basiszusammensetzung und der Schutzmantel der Teilchen gelöst werden und wieder die mit der erfindungsgemäßen Umhüllung geschützten Teilchen zurückgelassen.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfindungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfindungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie während des Entleerens des Wasserreservoirs zumindest nicht in signifikantem Umfang ausgetragen werden.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 4a und b eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 5 eine fünfte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Fig. 1 bis Fig. 5 stellen mögliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar. In allen Fällen ist zur Veranschaulichung die bevorzugte Tablettenform gewählt.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Haltabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können.

In beiden Haltabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der pH- bzw. Ionenkonzentration-empfindlichen Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Hohlraumes in der Tablette. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann Teilchen 6 aber auch den gesamten Hohlraum der Tablette vollständig ausfüllen und an den Wänden desselben anliegen. Wenn der Innendurchmesser des Hohlraums geringfügig größer ist als der Außendurchmesser des Teilchens 6, kann dieses im Hohlraum entweder lose aufgenommen oder durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert sein.

Bei der Ausführungsform, bei der der Kontakt zwischen dem Teilchen und der dieses umgebenden Basiszusammensetzung verringert ist oder vollständig verhindert wird, besteht der zusätzliche Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z.B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgende Schädigung des Kernes (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kernes (der Kerne) eintreten könnte. Indem verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei bestimmten Zusammensetzungen des Kernes (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten Zusammensetzungen der Umhüllung 9 bzw. der Basiszusammensetzung 2, 3 vorteilhaft sein, einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden

Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum, die Fixierung eines kleineren Teilchens im größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung besteht, das Aufbringen eines Schutzüberzuges über der erfindungsgemäßen Umhüllung des Kerns etc..

Der Begriff "lokale Umgebung", wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnen. Die Konzentration der spezifischen Verbindung dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den bevorzugten Ausführungsformen in Tablettenform wird diese Konzentration in der lokalen Umgebung des Teilchens zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch von dieser in Lösung gehenden Moleküle bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung der "spezifischen Verbindung" daher - zumindest in einer ersten Phase nach Zugabe zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs - eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich dabei um OH^- -Ionen (bei basischen Reinigungsmitteln) oder H^+ -Ionen (bei sauren Entkalkungsmitteln), deren Konzentration in beiden Fällen als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z.B. ausreichender Reibschluß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüberhinaus sind auch weitere, ggf. bei der Temperatur der ersten Wasserbeschickung aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedenste weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc.. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So

kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylinderförmiges Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Haltablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 3. Grundlage bietet diesmal eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2' mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe besteht. In dieser Schicht 2' wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4' ausgebildet. In diese Vertiefung 4' wird das Teilchen 6' eingebracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11' der Tablette 1' hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10' oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z.B. durch Reibschluß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf mehrschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11' einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4' aufgenommene Teilchen 6' kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 3 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4' unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc..

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6' in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch den Tablettenkörper 1' hindurchgehenden zylindrischen Loch 4', in dem ein entsprechendes zylinderförmiges Teilchen 6' fixiert wird (Fig. 4a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 5. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 3, d.h. eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2" mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6" allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 3), sondern eine Vielzahl von Kernen 8", die insgesamt in einer Umhüllung 9" eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6" einzuarbeiten.

Beispiel 1

Herstellung des Kerns

a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes

Oxidierende Reinigungsmittel, die im Sanitärbereich als Zusätze zu Toilettenspülkästen verwendet werden, schränken die Auswahl von Duftstoffen, die in diesen Zusammensetzungen verwendet werden können, stark ein. Die Freisetzung des Duftstoffes erst zu einem Zeitpunkt, wenn das Reinigungsmittel durch Abfließen der Wasserbeschickung des Spülkastens wesentlich entfernt ist, ermöglicht eine sehr viel größere Flexibilität beim Einsatz und Entwicklung von Duftstoffen.

Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können somit erstmals Duftstoffe mit dem Reinigungsmittel kombiniert werden, die ansonsten mit diesem nicht kompatibel wären. Die Tablette, die das oxidierende Reinigungsmittel umfaßt, löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, was das an oder in der Tablette angeordnete erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen

Umhüllung verhindert, daß der Duftstoff freigesetzt wird und damit angreifbar durch das Reinigungsmittel. Wenn der Spülkasten entleert wird, d.h. die mit oxidierendem Reinigungs-, mittel versetzte Wasserbeschickung daraus in das Toilettenbecken abläuft, um dort seine Funktion zu erfüllen, strömt neues Wasser zu und "triggert" durch die Verdünnung, d.h. den niedrigeren pH-Wert, daß sich die Umhüllung des erfindungsgemäßen Teilchens auf- oder ablöst und damit den den Duftstoff enthaltenden Kern freisetzt, der nunmehr seine Wirkung im Spülkasten und bei erstem Abfließen im Toilettenbecken entfalten kann.

Beispielhaft kann ein solcher einen Duftstoff enthaltender Kern hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 50 % geschmolzenem PEG 8000, 25 % Duftstoff und 25 % Diethylphthalat abgekühlt werden, um ein beispielsweise kugelförmiges Teilchen mit einem Gewicht von bspw. 0,75 g zu ergeben.

b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Desinfektionsmittels

Die optimale bakterizide Wirkung eines Desinfektionsmittels wie Benzalkoniumchlorid wird unter neutralen bis alkalischen Bedingungen erzielt. Wenn Benzalkoniumchlorid daher in sauren Reinigungsmitteln (zur Entkalkung) eingesetzt wird, ist seine Leistung suboptimal.

Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eine saure Reinigertablette für die Zudosierung zu einem Toilettenspülkasten mit einem erfindungsgemäßen Teilchen kombiniert werden, dessen Kern Benzalkoniumchlorid als Desinfektionsmittel enthält. Die Tablette löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, wobei sie das erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen Umhüllung im gegebenen sauren Medium die Freisetzung des Desinfektionsmittels verhindert. Sobald der Spülkasten geleert wird, um die saure Reinigungslauge in das Toilettenbecken abfließen zu lassen, damit diese dort ihre Wirkung entfalten kann, wird durch das hereinströmende frische Wasser die Auf- bzw. Ablösung der Umhüllung der im Spülkasten zurückbleibenden erfindungsgemäßen Teilchen "getriggert", so daß der Inhalt von dessen Kern freigesetzt werden kann und bei den gegebenen neutralen Bedingungen seine optimale Wirkung entfalten kann.

Ein entsprechender Kern für solch ein Teilchen kann z.B. hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 98 % geschmolzenem Benzalkoniumchlorid und 2 % blauem Farbstoff abgekühlt werden, um ein Teilchen mit einem Gewicht von beispielsweise 0,64 g zu bilden.

c. Herstellung eines Teilchens zur Freisetzung eines Indikators für den pH-Wert

Wenn Kaffeemaschinen mit einer sauren Zusammensetzung behandelt werden (um sie zu entkalken), ist es nicht möglich, ohne weiteres festzustellen, ob die eingesetzte Säure nach der Behandlung vollständig ausgespült worden ist. Durch Verwendung einer sauren Tablette mit einem Kern, der einen Indikator für den pH-Wert enthält, der erst bei ausreichender Verdünnung freigesetzt wird, wäre die Verwirklichung einer solchen Funktion möglich.

Ein solches Kernteilchen könnte beispielsweise aus 1 g einer Mischung zu 99,7 % Natriumchlorid und 0,3 % eines entsprechenden Indikators (z.B. Methylorange oder Bromkresolgrün) bestehen.

Beispiel 2

Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkernes (der Teilchenkerne), der (die) die Substanz umfaßt (umfassen), die ihre Funktion im wesentlichen erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration einer spezifischen ausgewählten Verbindung abhängt. Auf diese Weise ist die Umhüllung in derjenigen Wasserbeschickung des Wasserreservoirs, deren Konzentration an der spezifischen Verbindung durch die Auflösung der Tablette bestimmt wird, im wesentlichen unlöslich und wird löslich gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn diese Konzentration nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser absinkt.

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund des zumindest teilweisen Ablaufens der Wasserbeschickung des Wasserreservoirs mit aufgelöster Tablette und des Einstromens von Frischwasser bewirkt, daß die entsprechende Konzentration um das 10- bis 100-fache absinkt, d.h. beispielsweise der pH-Wert sich um etwa 1 bis 2 Einheiten nach oben oder unten verändert.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung sind Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen besteht, die mindestens um das 10-fache, bevorzugter um das 100-fache auseinanderliegen.

Die Werte für die Konzentration der spezifischen Verbindung, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Konzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration der ausgewählten Verbindung entsprechen, die in der ersten Beschickung des Wasserreservoirs anzutreffen ist, nachdem sich die Basiszusammensetzung der Tablette vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Konzentration auf das 10- bis 100-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Konzentrationen der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung der Basiszusammensetzung der Tablette angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf die Konzentration der spezifischen Verbindung, z.B. das pH-Profil im Wasserreservoir ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Konzentration bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparameter für das Screening aufzustellen. Beispielfolhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Teilchen getestet wurden.

Screening-Verfahren 1

Screening-Verfahren 1A wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines alkalischen Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

Vorratslösung: 7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)
5,850 g NaCl
aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml

pH 8-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
1,23 g 1 N NaOH

pH 10-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
32,6 g 1 N NaOH.

Screening-Verfahren 1B wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines sauren Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei kommerziell von der Firma Merck erhältliche Pufferlösungen verwendet, nämlich eine Citrat/HCl-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3 und eine Citrat/NaOH-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6.

Screening-Verfahren 2

Screening-Verfahren 2A und 2B wurden mit den folgenden Basiszusammensetzungsformulierungen durchgeführt, um entsprechende Bedingungen in einem Wasserreservoir, z.B. einem Toilettenspülkasten, zu simulieren.

Die entsprechenden Zusammensetzungen wurden in Wasser mit 17° dH mit den zwei unterschiedlichen Konzentrationen 2 g/l und 0,02 g/l gelöst.

Screening-Verfahren 2AAlkalische Formulierung:

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
Natriumperborat-Monohydrat	9,00
Natriumpolyphosphat	48,00
Natriumcarbonat	28,00
Polyethylenglykol	4,00
Polymer	1,50
TAED	3,00
Enzyme	1,50
Tensid	3,50
Additive	1,50

Gesamt	100,00

Screening-Verfahren 2BSaure Formulierung:

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Screening-Verfahren 3:

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Wasserreservoir - wie zuvor dargestellt - eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Zulauf von Frischwasser herabgesetzt wird.

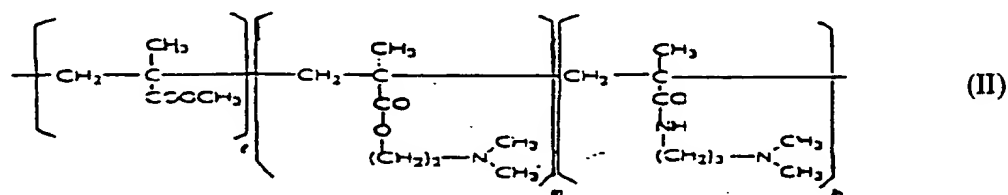
Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

Beispiel 3Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden „Polymer 1“, ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d.h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit $l/(l+m+n) = 0,35$; $m/(l+m+n) = 0,45$; $l+m+n = 1500-1800$.



Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massepolymerisation. Die Ergebnisse von Screeningtest 1A waren wie folgt:

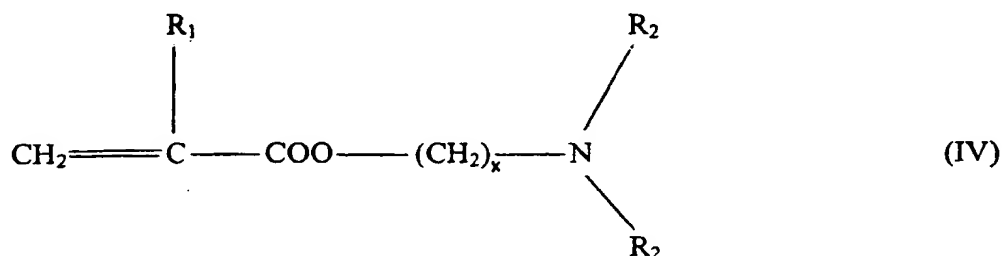
Screening-Verfahren 1A:

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30°C [%]
10	7-8
8	81-88

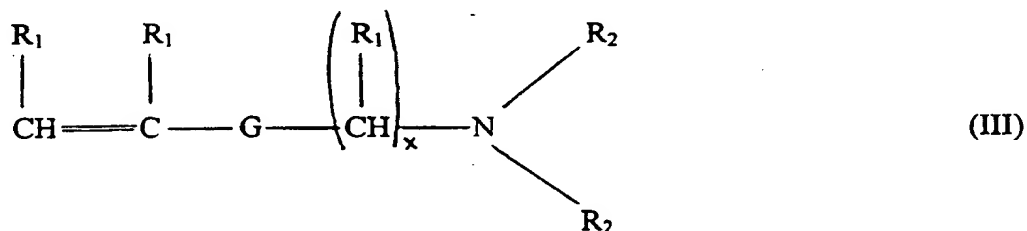
Screening-Verfahren 2A ergab ähnlich gute Ergebnisse.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:

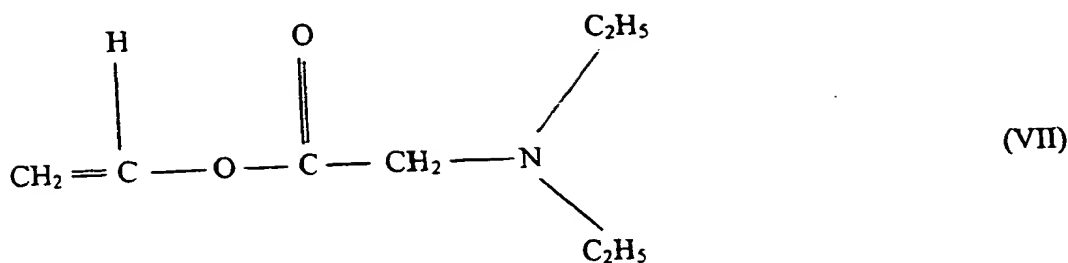


wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

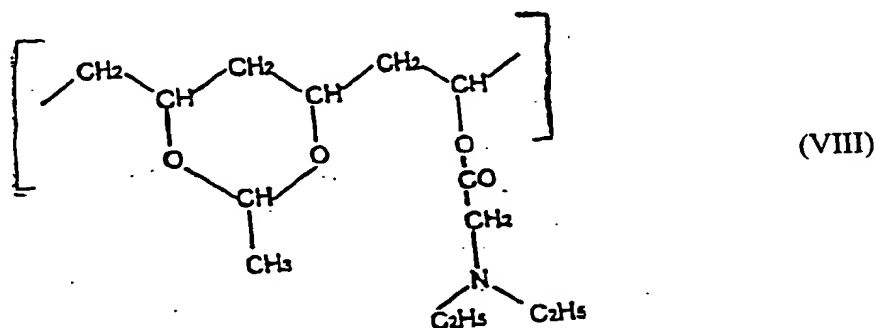
Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCOO}-$, $-\text{OCONH}-$ oder $-\text{OCOO}-$, R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel VII beruhen



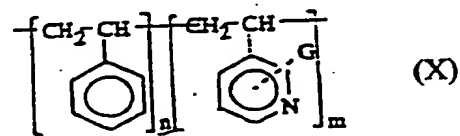
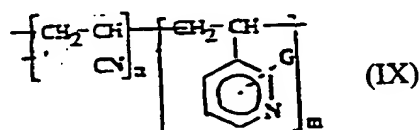
bspw. ein pH-empfindliches Polymer („Polymer 2“) mit der Wiederholungseinheit VIII, das kommerziell erhältlich ist von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA®,



Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2A wurde ebenfalls mit „Polymer 2“ durchgeführt:

15 g „Polymer 2“ und 5 g Mowiol® 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12:8:1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für „Polymer 1“.

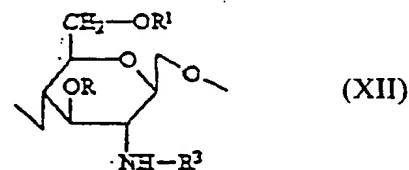
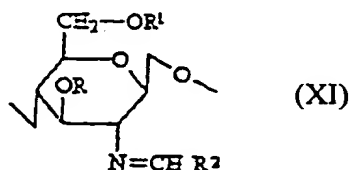
Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln IX und X, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



Ein Polymer gemäß obiger Formel X, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), „Polymer 3“, wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2A getestet:

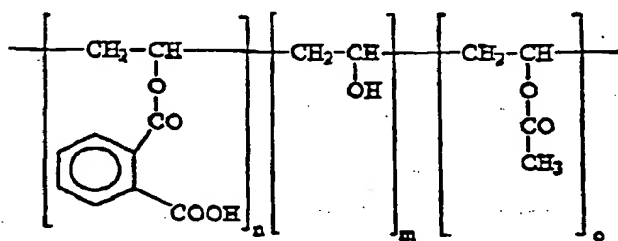
10 g „Polymer 3“ wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25:1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1" und "Polymer 2".

Weitere Polymere sind (z.B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten XI und XII

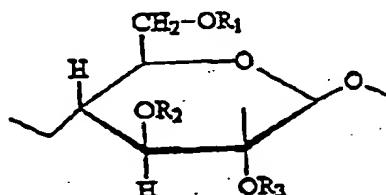


In dem Fall, daß eine pH-Wert-Veränderung vom saureren zum neutraleren hin erfolgt, haben die folgenden beispielhaft genannten konkreten Polymere ihre Eignung in den Screening-Verfahren 1B und 2B bewiesen:

1. Polyvinylacetatophthalat

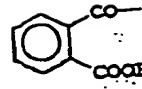


2. Hydroxypropylcellulosephthalat

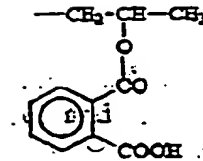


in der R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Me-

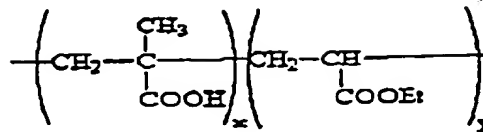
thyl, Ethyl, Carboxymethyl, Hydroxyethyl, Acetyl, besteht.



und

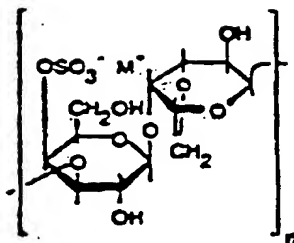


3. Acrylsäure/Ethylacrylat-Copolymer:



Daneben ist es auch möglich, in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d.h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund der Komplexbildung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt.

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid κ -Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat. κ -Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



(XI)

Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet:

4 g κ -Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst. 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration mittel	Reinigungs- mittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]
4 g/l		0,5-3,0
0,02 g/l		24,5-25,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung der Konzentration einer spezifischen Verbindung, z.B. des pH-Wertes, im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung. Unter anderem kommen für die erfindungsgemäße Umhüllung auch Verbindungen in Betracht, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf die Veränderung der Konzentration nicht-ionischer Verbindungen im umgebenden Medium reagieren. Darüberhinaus sind die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer Konzentrations-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene weitere kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösenden Aufgabe.

Beispiel 4

Herstellung eines erfindungsgemäßen Teilchens

Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfindungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Hüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 5) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann der Kern vor Aufbringen dieser Umhüllung mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 wurde für 1a ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei bevorzugt eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols, bspw. des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant), zum Einsatz kam. Die Menge des aufgetragenen Überzugs kann vom Fachmann ohne weiteres in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kernes (der Kerne) variieren und entsprechend angepaßt werden. Die in den Beispielen 1b und 1c hergestellten Kerne wurden direkt, ohne zusätzlichen Schutzüberzug, mit der erfindungsgemäßen Umhüllung versehen.

Die Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. Schutzüberzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung

sich bei Zulauf von Frischwasser schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene Substanz ihre Wirkung entfalten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1-10 Gew.-%, bevorzugt 4-8 Gew.-%, des Konzentrationsempfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens, aufgebracht.

Beispiel 5

Herstellung erfindungsgemäßer Tabletten

a. Herstellung einer Tablette zur Verwendung bei einer Kaffeemaschine

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1c und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden. Eine mögliche Form einer solchen Tablette ist eine quaderförmige Tablette aus zwei im wesentlichen gleich dicken Schichten, wobei in der größten Fläche jeder dieser Schichten eine halbkugelförmige Ausnehmung gebildet wird, so daß beim Zusammenfügen der beiden Haltabletten ein im wesentlichen kugelförmiger Hohlraum im Inneren ausgebildet wird (siehe Fig. 1).

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 2, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm² hergestellt werden.

Tabelle 2

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Das Gesamtgewicht beider Haltabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g. Der bei Zusammenfügen der Haltabletten entstehende Hohlraum sollte einen Innendurchmesser haben, der größer ist als der Außendurchmesser des erfindungsgemäßen Teilchens.

Das gemäß Beispiel 1c und 4 hergestellte Teilchen wird in die halbkugelförmige Ausnehmung einer der beiden Haltabletten gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz z.B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000) auf die entsprechende Fläche der Haltablette aufgebracht und die zweite Haltablette auf die erste Haltablette aufgepreßt.

b. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 3, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 800 kg/cm² hergestellt werden.

Tabelle 3

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	20,0
Natriumcarbonat	10,0
Natriumbicarbonat	20,0
Trinatrium-NTA	8,0
Natriummetasilikat	20,0
Natriumsulfat	8,0
Natriumdichlorisocyanurat	8,0
Polymer	1,5
Nicht-ionisches Tensid	4,5

Das Gesamtgewicht beider Halbtabletten zusammen liegt beispielsweise bei 23 g.

c. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tabelle ergibt sich aus der folgenden Tabelle 4:

Tabelle 4

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumberborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

d. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1b und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 5, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm² hergestellt werden.

Tabelle 5

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Das Gesamtgewicht beider Haltabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch

- eine Basiszusammensetzung (2, 3; 2'), die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und
- mindestens ein Teilchen (6; 6'; 6''), mit
- mindestens einem Kern (8; 8'; 8''), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und
- einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9'; 9''), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt;

wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6'; 6'') bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir ausreichend hoch ist, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6; 6'; 6'') mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich - weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium - im Zeitraum von der Zugabe der Zusammensetzung zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs bis zur zumindest teilweisen Entleerung derselben aus dem Wasserreservoir auf- oder ablöst.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette (1; 1') vorliegt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Teilchen (6; 6'; 6'') so in oder an der Tablette (1; 1') angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1') ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern zu verhindern.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2,3) umgebenen Hohlraum (4,5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum (4,5) ein oder mehrere Teilchen (6) enthält, das allein bzw. die zusammengekommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum (4,5).
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum (4, 5) aufgenommen ist bzw. sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) lose angeordnet ist (sind).

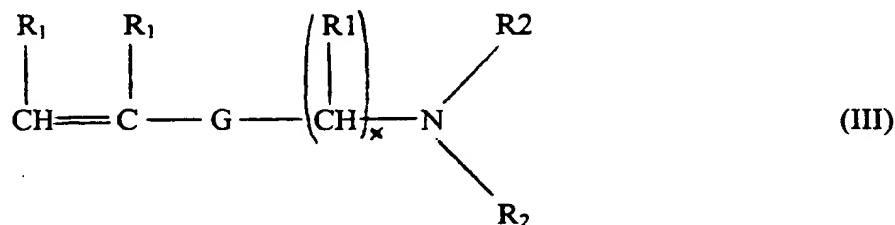
10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) fixiert ist (sind).
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6'; 6'') in mindestens einem Hohlraum (4') der Tablette (1') aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2') umgeben ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4') in einer der Oberflächen (11') der Tablette (1') ist, in der das (die) Teilchen (6'; 6'') zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') so in dem Hohlraum oder der Vertiefung (4') aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11') der Tablette (1') hervorsteht (hervorstehen).

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') lediglich ein einziges Teilchen (6'; 6'') enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung (4') im wesentlichen übereinstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') parallel zu einer der Oberfläche(n) (11'), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.
20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') sich zu der (den) Oberfläche(n) (11') nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6'; 6'') nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4') hindurchtreten kann (können).
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') lose angeordnet ist (sind).
22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') fixiert ist (sind).
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') mit einem Kleber (10') fixiert ist (sind).
24. Zusammenfassung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9'; 9'') wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie

so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.

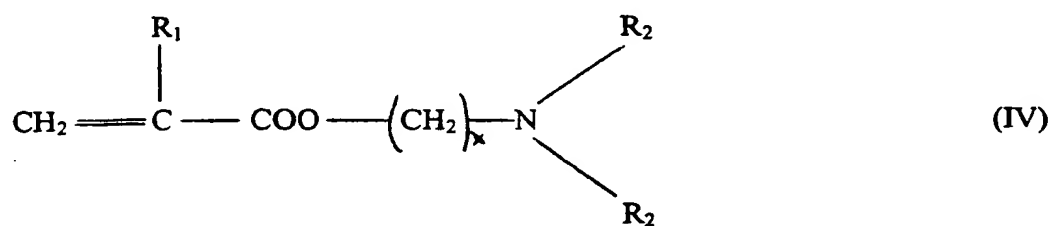
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH^- -Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.
28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.
29. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.
30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist.
31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht:



wobei R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

34. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Imin ist.

35. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist.
36. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine Pyridingruppe ist.
37. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß basische Funktion eine Imidazolgruppe ist.
38. Zusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.
39. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung κ -Carrageenan umfaßt.
40. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+ -Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.
41. Zusammensetzung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.
42. Zusammensetzung nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.
43. Zusammensetzung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.

44. Zusammensetzung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.
45. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.
46. Zusammensetzung nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V beruht:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

47. Zusammensetzung nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI beruht:



wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

48. Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner freien Hydroxylgruppe mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Veretherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.
49. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Kern(e) (8; 8'; 8'') mindestens ein Material umfaßt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.
50. Zusammensetzung nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.
51. Zusammensetzung nach Anspruch 49 oder 50, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in einer festen Form vorliegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 2

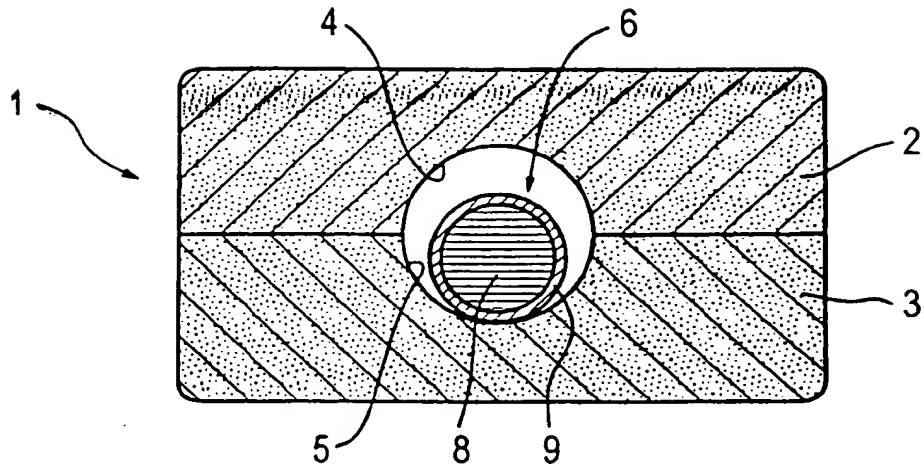


Fig. 1

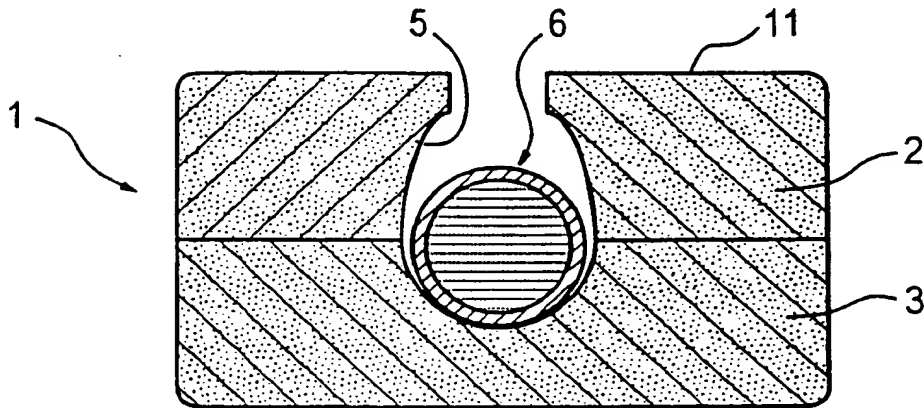


Fig. 2

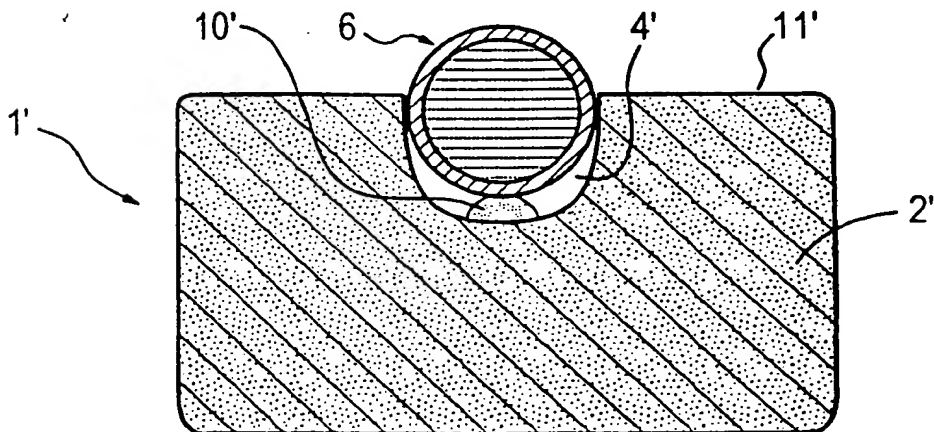


Fig. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

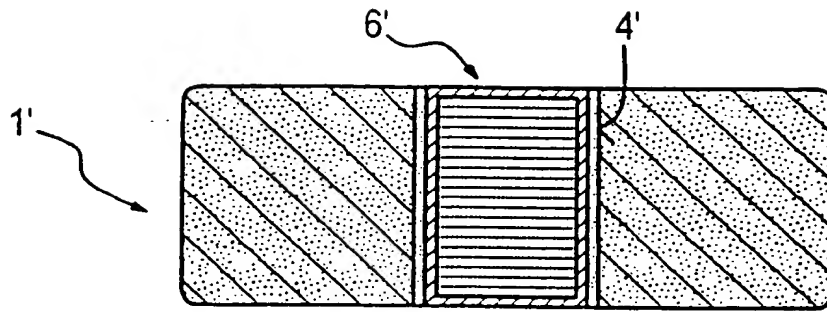


Fig. 4a

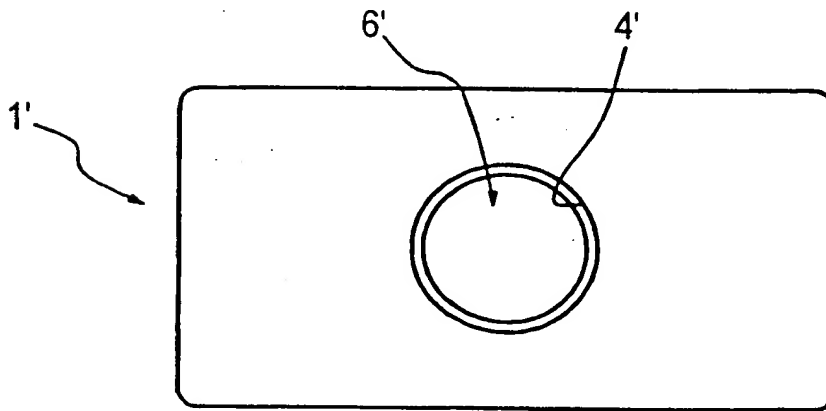


Fig. 4b

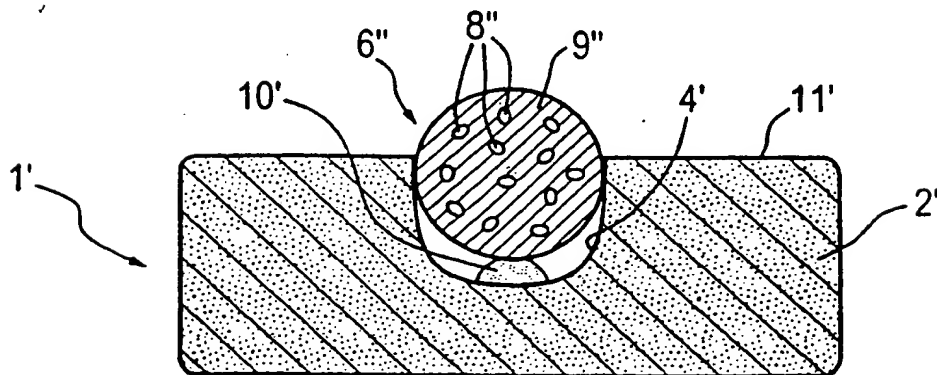


Fig. 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/TR 99/00036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50, C11D 17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7: C02F; C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 2007413 A (Raison Yushi Kabushiki Kaisha) 20 August 1970 (20.08.70) see claims, drawings (in the description cited).	1-23
A	DE 2065153 A (Raison Yushi K.K.) 19 October 1972 (19.10.72) see page 2, the last paragraph to page 3, the second paragraph, claims; drawings (in the description cited).	1-23
A,P	WO 98/45392 A1 (BENCKISER CONSUMER PRODUCTS, INC.) 15 October 1998 (15.10.98), see the claims	26-35
A	DE 236030 C (E.Hermann) 27 June 1911 (27.06.11) see the whole document.	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 1999 (22.12.99)

Date of mailing of the international search report

21 January 2000 (21.01.00)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/TR 99/00036

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE	A	2007413	20-08-1970	GB	A	1307387	21-02-1973
				DE	B2	2065153	23-08-1973
				DE	C3	2065153	11-04-1974
				FR	A5	2035622	18-12-1970
DE	A	2065153	19-10-1972	none			
DE	B2	2065153	23-08-1973				
DE	C3	2065153	11-04-1974				
WO	A1	9845392	15-10-1998	AU	A1	68795/98	30-10-1998
DE	A	236030C		none			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/TR 99/00036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC7: C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50; C11D 17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC7: C02F; C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI, EPODOC, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 2007413 A (Raion Yushi Kabushiki Kaisha), 20 August 1970 (20.08.70), siehe Ansprüche; Zeichnungen (in der Beschreibung zitiert).	1-23
A	DE 2065153 A (Raion Yushi K.K.) 19 Oktober 1972 (19.10.72), siehe Seite 2, letzter Absatz bis Seite 3, zweiter Absatz, Ansprüche; Zeichnungen (in der Beschreibung zitiert).	1 -23
A,P	WO 98/45392 A1 (BENCKISER CONSUMER PRODUCTS, INC.) 15 Oktober 1998 (15.10.98), siehe die Ansprüche.	26-35
A	DE 236030 C (E. Herrmann) 27 Juni 1911 (27.06.11) siehe das ganze Dokument.	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>..A.. Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>..E.. frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>..L.. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>..O.. Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>..P.. Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>..T.. Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>..X.. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>..Y.. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>..&.. Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
22 Dezember 1999 (22.12.99)

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21 Jänner 2000 (21.01.00)

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Österreichisches Patentamt
Kohlmarkt 8-10; A-1014 Wien
Telefaxnr. 1/53424/200

Bevollmächtigter Bediensteter
Seirafi
Telefonnr. 1/53424/224

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/TR 99/00036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE A 2007413	20-08-1970	GB A 1307387	21-02-1973
		DE B2 2065153	23-08-1973
		DE C3 2065153	11-04-1974
		FR A5 2035622	18-12-1970
DE A 2065153	19-10-1972	kein	
DE B2 2065153	23-08-1973		
DE C3 2065153	11-04-1974		
WO A1 9845392	15-10-1998	AU A1 68795/98	30-10-1998
DE A 236030C		kein	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT/INT-D	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/TR99/00036	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50; C11D 17/00		
Applicant BENCKISER N.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>49</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I	<input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II	<input type="checkbox"/> Priority
III	<input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	<input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V	<input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI	<input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII	<input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII	<input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 February 2000 (28.02.00)	Date of completion of this report 06 November 2000 (06.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/AT	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/TR99/00036

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages _____, as originally filed.
pages _____, filed with the demand.
pages 1-38, filed with the letter of 16 May 2000 (16.05.2000).
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19.
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 39-48, filed with the letter of 16 May 2000 (16.05.2000).
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 2 pages, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/TR 99/00036

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-51	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents cited in the search report of 22 December 1999:

DE-A-20 07 413 describes detergent mouldings comprising a plurality of outer shells and a core composed of detergent active substances and/or additives.

DE-A-20 65 153 describes multicomponent detergent mouldings comprising a filler and a sheath which consists essentially of sodium silicate and other standard detergent components.

WO-A1-98/45392 describes a dishwasher detergent comprising weakly foaming or non-foaming detergents and a water-insoluble quaternary ammonium compound with antimicrobial activity.

DE-C-23 60 30 discloses a package for chemical, oxygen-releasing bleaching agents, such as sodium peroxide, in a washing powder, the container filled with bleaching agent being tightly closed at both ends by loose lids retained on the container by a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substance with a low melting point.

2. It is noted that the priority claim of the present application was assumed without further examination to be valid without limitations. Consequently, document WO-A1-98/45392, which was published after the priority date of the present application, was not taken into account when assessing novelty and inventive step.

3. Claim 1
None of the international search report citations describes a composition having all the features of the composition as per Claim 1 of the present application.

Claim 1 therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Claims 2-51 describe advantageous embodiments of the composition as per Claim 1, as well as a method for using the same, and therefore meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

The subject matter of the application is therefore clearly industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

17T

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 23 NOV 2000

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT/INT-D	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/TR 99/00036	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29 Juli 1999 (29.07.99)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29 Juli 1998 (29.07.98)
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC IPC7: C02F 5/00, 5/08, 5/10, 5/12, 1/42, 1/50; C11D 17/00		
Anmelder BECNKISER N.V. et.al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 49 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgende Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28 Februar 2000 (28.02.00)	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06 November 2000 (06.11.00)
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde Österreichisches Patentamt Kohlmarkt 8-10; 1014 Wien Telefaxnr. 1/53424/200	Bevollmächtigter Bediensteter Seirafi Telefonnr. 1/53424/224

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts**1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung***

- ☐ die internationale Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.
- ☒ die Beschreibung:
Seite _____ in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Seite _____, eingereicht mit dem Antrag.
Seite 1-38, eingereicht mit Schreiben vom 16 Mai 2000 (16.05.00)
- ☒ die Ansprüche:
Seite _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Seite _____, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung (ggf. mit einer Erklärung).
Seite _____, eingereicht mit dem Antrag.
Seite 39-48, eingereicht mit Schreiben vom 16 Mai 2000 (16.05.00)
- ☒ die Zeichnungen:
Seite 2 Seiten, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Seite _____, eingereicht mit dem Antrag.
Seite _____, eingereicht mit Schreiben vom _____
- ☐ das Sequenzprotokoll in der Beschreibung:
Seite _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Seite _____, eingereicht mit dem Antrag.
Seite _____, eingereicht mit Schreiben vom _____

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend angekreuzten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser Sprache eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der _____ Sprache zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1 b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3 b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite _____
- ☐ Ansprüche: Nr. _____
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb. _____

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).**

* Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17).

** Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/TR 99/00036

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ansprüche	1-51	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1-51	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1-51	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7)

1. Die folgenden, im Recherchenbericht vom 1999-12-22 zitierten Dokumente werden in diesem Bericht berücksichtigt:

DE 2 007 413 A beschreibt Detergentformlinge mit einer Anzahl von Außenschalen und einem Kern, bestehend aus waschaktiven Substanzen und /oder Additiven.

DE 2 065 153 A beschreibt Mehrkomponentendetergentformlinge aus einem Füller und einer Umhüllungsschale, wobei die Umhüllungsschale im Wesentlichen aus Natriumsilikat und anderen üblichen Detergentkomponenten besteht.

WO 98/45392 A1 beschreibt ein Maschinengeschirrspülmittel bestehend aus schwach bis nicht schäumendem Waschmittel und einer wasserunlöslichen quaternären Ammoniumverbindung mit antimikrobieller Aktivität.

DE 236 030 C lehrt eine Packung für chemische, Sauerstoff freigebende Bleichmittel, wie Natriumperoxid, im Waschpulver, wobei das mit dem Bleichmittel gefüllte Gefäß an beiden Enden durch lose Deckel dicht geschlossen ist, die durch eine leicht schmelzende Substanz am Gefäß festgehalten werden.

2. Es wird darauf hingewiesen, dass ohne nähere Prüfung angenommen wurde, dass der Prioritätsanspruch der vorliegenden Anmeldung uneingeschränkt gültig ist. Daher wurde das nach dem Prioritätsdatum der vorliegenden Anmeldung veröffentlichte Dokument WO 98/45392 A1 für die Beurteilung der Neuheit und erfinderischen Tätigkeit nicht herangezogen.

3. Anspruch 1

Keines der im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente beschreibt eine Zusammensetzung, die alle Merkmale der Zusammensetzung von Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung aufweist.

Anspruch 1 erfüllt daher die Erfordernisse der Artikel 33(2) und (3) PCT.

Die Ansprüche 2 bis 51 beschreiben vorteilhafte Ausführungsformen der Zusammensetzung von Anspruch 1, sowie ein Verfahren zu deren Verwendung und erfüllen daher die Erfordernisse der Artikel 33 (2) und (3) PCT.

Die gewerbliche Anwendung der gegenständlichen Anmeldung ist somit selbstverständlich.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich.

Derartige Zusammensetzungen sind in unterschiedlichen Formen für unterschiedliche Einsatzzwecke bekannt, beispielsweise zum Entkalken von Kaffeemaschinen oder zum Reinigen und Entkalken von Toiletten als Zusatz zum Spülkasten.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die gleichzeitige Zudosierung von möglicherweise bei simultaner Verwendung nicht vollständig kompatiblen Substanzen zu ermöglichen, die ihre Funktion(en) zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten entfalten.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 07 413 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweist, aber löslich wird, wenn die Ionenstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel miteinzubeziehen, die im flüssigen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Reinigungsmittel selbst instabil sind oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzte. Es wird auch vorgeschlagen, diese Technik einzusetzen, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern.

In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbare Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispergierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält.

Die japanische Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1-4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist; und

C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der

THIS PAGE BLANK (USPTO)

dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen.

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalische, Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzhülle zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetal-dialkylaminoacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzhülle soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Verbindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzhülle zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Auflösungsverhalten zeigt) mit einem Material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Maschinengeschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur sowie bzw. besonders die Kontaktzeit mit der Waschlösung als auslösender Faktor eingesetzt wird, was die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte daher deutlich einschränkt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Maschinengeschirrspülmittel mit verzögerter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Klarspülgang übertragen wird.

Nachteilig hieran ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen jedes Gerätetyps erst im Klarspülgang freigesetzt wird. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des geschilderten Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, mit der es möglich ist, gleichzeitig zudosierte Produkte mit unterschiedlicher Funktionalität zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten freizusetzen. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl der miteinander zu kombinierenden Materialien zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir ausreichend hoch, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Weiterhin ist bevorzugt vorgesehen, daß das (die) Teilchen mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich - weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium - im Zeitraum von der Zugabe der Zusammensetzung zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs bis zur zumindest teilweisen Entleerung derselben aus dem Wasserreservoir auf- oder ablöst.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette vorliegt.

Eine Ausführungsform der Erfindung schlägt vor, daß das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Besonders bevorzugt ist es dabei, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann der mindestens eine Hohlraum ein oder mehrere Teilchen enthält, das allein bzw. die zusammengekommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum.

Es ist bevorzugt, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

In einer Alternative der Erfindung ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet.

In einer anderen Alternative ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes fixiert, bevorzugt durch einen Kleber.

In einer weiteren Ausführungsform kann vorgesehen sein, daß der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die Erfindung schlägt auch vor, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist.

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß in dem Hohlraum ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß der Hohlraum eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette ist, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen so in dem Hohlraum oder der Vertiefung aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung lediglich ein einziges Teilchen enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung im wesentlichen übereinstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberfläche(n), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die Erfindung schlägt auch vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung sich zu der (den) Oberfläche(n) nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung hindurchtreten kann (können).

Dabei ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

In einer weiteren Alternative ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind).

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung mit einem Kleber fixiert ist (sind).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH⁻-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Es ist besonders bevorzugt, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

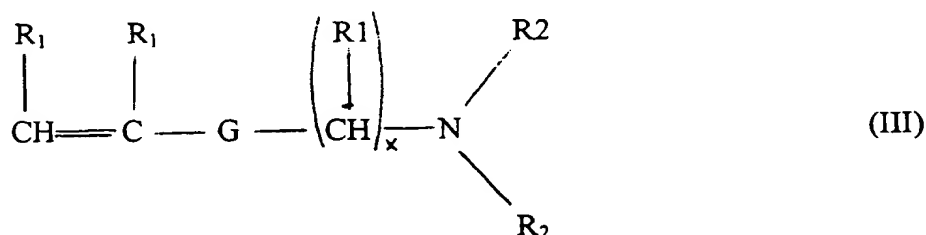
Ferner ist es bevorzugt, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

Die Erfindung sieht auch vor, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin.

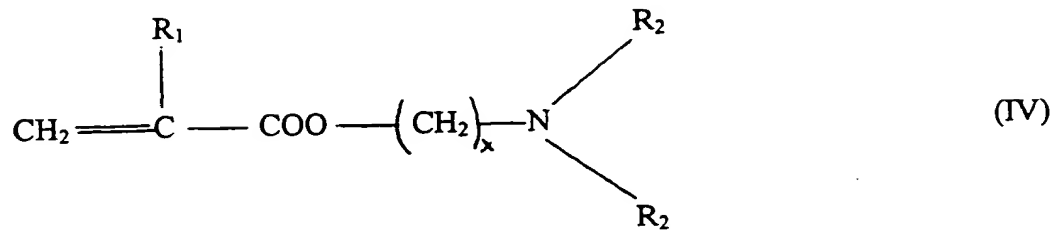
In einer bevorzugten Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.



Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV:



wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridingruppe oder eine Imidazolgruppe.

In noch einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ -Carrageenan umfaßt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+ -Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die Verbindung umfaßt bevorzugt ein Polymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.

In einer Alternative kann vorgesehen sein, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.

Besonders bevorzugt vorgesehen ist, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.

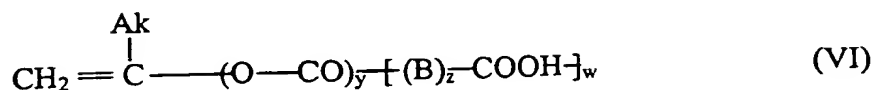
In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, und x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI:



wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner freien Hydroxylgruppe mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Veretherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.

Weiterhin sieht die Erfindung vor, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.

Es kann vorgesehen sein, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vorliegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie die gestellte Aufgabe mit hervorragenden Ergebnissen löst. Die Basiszusammensetzung, z.B. in Form einer Tablette, wird nach Zusatz zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Entkalkung, etc.). Das erfindungsgemäße Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfalten sollen, wobei hierfür die unterschiedlichsten Substanzen in Betracht kommen, bspw. Duftstoffe, Desinfektionsmittel, Indikatoren für den pH-Wert, etc..

Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Konzentration einer spezifischen Verbindung, z.B. eines spezifischen Ions wie dem OH^- -Ion oder dem H^+ -Ion (und damit einem spezifischen pH-Wert), und ggf. der Temperatur der ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf- oder ablöst. Erst wenn diese Konzentration durch zumindest teilweise Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser, d.h. durch Verdünnung, signifikant absinkt, wird die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials so stark heraufgesetzt, daß dieses sich schnell auf- oder ablöst und das eigentlich wirksame Kernmaterial in das umgebende Medium freisetzt.

Als Alternative zu der bevorzugt eingesetzten Tablettenform der Basiszusammensetzung sind auch andere Darreichungsformen möglich und vom Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung mitumfaßt. So können die Teilchen mit der auf eine Veränderung der Konzentration der spezifischen Verbindung in ihrer Löslichkeit veränderlichen Umhüllung durch ein Granulationsverfahren oder einem ähnlichen Prozeß mit der Basiszusammensetzung verbunden, beispielsweise umhüllt werden. Um für diese Ausführungsform einen ggf. erwünschten verminderten Kontakt zwischen der Umhüllung und der Basiszusammensetzung zu gewährleisten, können die Teilchen mit einem weiteren Schutzmantel umgeben werden, der beispielsweise aus einer unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung in Wasser löslichen Verbindung besteht. Mit dieser Ausführungsform würden während der Zeit zwischen der Zugabe der Zusammensetzung zum Wasserreservoir und dem zumindest

THIS PAGE BLANK (USPTO)

teilweisen Entleeren desselben und dem Zulauf von Frischwasser ebenfalls zunächst die Basiszusammensetzung und der Schutzmantel der Teilchen gelöst werden und wieder die mit der erfindungsgemäßen Umhüllung geschützten Teilchen zurückgelassen.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfindungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfindungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie während des Entleerens des Wasserreservoirs zumindest nicht in signifikantem Umfang ausgetragen werden.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 4a und b eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 5 eine fünfte Ausführungsform der Erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1 bis Fig. 5 stellen mögliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar. In allen Fällen ist zur Veranschaulichung die bevorzugte Tablettenform gewählt.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Haltabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können.

In beiden Haltabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der pH- bzw. Ionenkonzentration-empfindlichen Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Hohlraumes in der Tablette. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann Teilchen 6 aber auch den gesamten Hohlraum der Tablette vollständig ausfüllen und an den Wänden desselben anliegen. Wenn der Innendurchmesser des Hohlraums geringfügig größer ist als der Außendurchmesser des Teilchens 6, kann dieses im Hohlraum entweder lose aufgenommen oder durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert sein.

Bei der Ausführungsform, bei der der Kontakt zwischen dem Teilchen und der dieses umgebenden Basiszusammensetzung verringert ist oder vollständig verhindert wird, besteht der zusätzliche Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z.B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgende Schädigung des Kerns (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kernes (der Kerne) eintreten könnte. Indem verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei bestimmten Zusammensetzungen des Kerns (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten Zusammensetzungen der Umhüllung 9 bzw. der Basiszusammensetzung 2, 3 vorteilhaft sein, einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum, die Fixierung eines kleineren Teilchens im größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung besteht, das Aufbringen eines Schutzüberzuges über der erfindungsgemäßen Umhüllung des Kerns etc..

Der Begriff "lokale Umgebung", wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnen. Die Konzentration der spezifischen Verbindung dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den bevorzugten Ausführungsformen in Tablettenform wird diese Konzentration in der lokalen Umgebung des Teilchens zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch von dieser in Lösung gehenden Moleküle bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung der "spezifischen Verbindung" daher - zumindest in einer ersten Phase nach Zugabe zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs - eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich dabei um OH⁻-Ionen (bei basischen Reinigungsmitteln) oder H⁺-Ionen (bei sauren Entkalkungsmitteln), deren Konzentration in beiden Fällen als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die

THIS PAGE BLANK (USPTO)

den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z.B. ausreichender Reibschluß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüberhinaus sind auch weitere, ggf. bei der Temperatur der ersten Wasserbeschickung aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedenste weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc.. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylinderförmiges Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Haltablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 3. Grundlage bietet diesmal eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2' mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe besteht. In dieser Schicht 2' wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4' ausgebildet. In diese Vertiefung 4' wird das Teilchen 6'

THIS PAGE BLANK (USPTO)

eingbracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11' der Tablette 1' hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10' oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z.B. durch Reibschluß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf mehrschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11' einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4' aufgenommene Teilchen 6' kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 3 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4' unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc..

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6' in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch den Tablettenkörper 1' hindurchgehenden zylindrischen Loch 4', in dem ein entsprechendes zylinderförmiges Teilchen 6' fixiert wird (Fig. 4a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 5. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 3, d.h. eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2" mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6" allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 3), sondern eine Vielzahl von Kernen 8", die insgesamt in einer Umhüllung 9" eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6" einzuarbeiten.

Beispiel 1

Herstellung des Kerns

THIS PAGE BLANK (USPTO)

a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes

Oxidierende Reinigungsmittel, die im Sanitärbereich als Zusätze zu Toilettenspülkästen verwendet werden, schränken die Auswahl von Duftstoffen, die in diesen Zusammensetzungen verwendet werden können, stark ein. Die Freisetzung des Duftstoffes erst zu einem Zeitpunkt, wenn das Reinigungsmittel durch Abfließen der Wasserbeschickung des Spülkastens wesentlich entfernt ist, ermöglicht eine sehr viel größere Flexibilität beim Einsatz und Entwicklung von Duftstoffen.

Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können somit erstmals Duftstoffe mit dem Reinigungsmittel kombiniert werden, die ansonsten mit diesem nicht kompatibel wären. Die Tablette, die das oxidierende Reinigungsmittel umfaßt, löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, was das an oder in der Tablette angeordnete erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen Umhüllung verhindert, daß der Duftstoff freigesetzt wird und damit angreifbar durch das Reinigungsmittel. Wenn der Spülkasten entleert wird, d.h. die mit oxidierendem Reinigungsmittel versetzte Wasserbeschickung daraus in das Toilettenbecken abläuft, um dort seine Funktion zu erfüllen, strömt neues Wasser zu und "triggert" durch die Verdünnung, d.h. den niedrigeren pH-Wert, daß sich die Umhüllung des erfindungsgemäßen Teilchens auflöst oder ablöst und damit den den Duftstoff enthaltenden Kern freisetzt, der nunmehr seine Wirkung im Spülkasten und bei erstem Abfließen im Toilettenbecken entfalten kann.

Beispielhaft kann ein solcher einen Duftstoff enthaltender Kern hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 50 % geschmolzenem PEG 8000, 25 % Duftstoff und 25 % Diethylphthalat abgekühlt werden, um ein beispielsweise kugelförmiges Teilchen mit einem Gewicht von bspw. 0,75 g zu ergeben.

b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Desinfektionsmittels

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

Die optimale bakterizide Wirkung eines Desinfektionsmittels wie Benzalkoniumchlorid wird unter neutralen bis alkalischen Bedingungen erzielt. Wenn Benzalkoniumchlorid daher in sauren Reinigungsmitteln (zur Entkalkung) eingesetzt wird, ist seine Leistung suboptimal.

Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eine saure Reinigertablette für die Zudosierung zu einem Toilettenspülkasten mit einem erfindungsgemäßen Teilchen kombiniert werden, dessen Kern Benzalkoniumchlorid als Desinfektionsmittel enthält. Die Tablette löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, wobei sie das erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen Umhüllung im gegebenen sauren Medium die Freisetzung des Desinfektionsmittels verhindert. Sobald der Spülkasten geleert wird, um die saure Reinigungslauge in das Toilettenbecken ablaufen zu lassen, damit diese dort ihre Wirkung entfalten kann, wird durch das hereinströmende frische Wasser die Auf- bzw. Ablösung der Umhüllung der im Spülkasten zurückbleibenden erfindungsgemäßen Teilchen "getriggert", so daß der Inhalt von dessen Kern freigesetzt werden kann und bei den gegebenen neutralen Bedingungen seine optimale Wirkung entfalten kann.

Ein entsprechender Kern für solch ein Teilchen kann z.B. hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 98 % geschmolzenem Benzalkoniumchlorid und 2 % blauem Farbstoff abgekühlt werden, um ein Teilchen mit einem Gewicht von beispielsweise 0,64 g zu bilden.

c. Herstellung eines Teilchens zur Freisetzung eines Indikators für den pH-Wert

Wenn Kaffeemaschinen mit einer sauren Zusammensetzung behandelt werden (um sie zu entkalken), ist es nicht möglich, ohne weiteres festzustellen, ob die eingesetzte Säure nach der Behandlung vollständig ausgespült worden ist. Durch Verwendung einer sauren Tablette mit einem Kern, der einen Indikator für den pH-Wert enthält, der erst bei ausreichender Verdünnung freigesetzt wird, wäre die Verwirklichung einer solchen Funktion möglich.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ein solches Kernteilchen könnte beispielsweise aus 1 g einer Mischung zu 99,7 % Natriumchlorid und 0,3 % eines entsprechenden Indikators (z.B. Methylorange oder Bromkresolgrün) bestehen.

Beispiel 2

Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkernes (der Teilchenkerne), der (die) die Substanz umfaßt (umfassen), die ihre Funktion im wesentlichen erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration einer spezifischen ausgewählten Verbindung abhängt. Auf diese Weise ist die Umhüllung in derjenigen Wasserbeschickung des Wasserreservoirs, deren Konzentration an der spezifischen Verbindung durch die Auflösung der Tablette bestimmt wird, im wesentlichen unlöslich und wird löslich gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn diese Konzentration nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser absinkt.

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund des zumindest teilweisen Ablauflassens der Wasserbeschickung des Wasserreservoirs mit aufgelöster Tablette und des Einströmens von Frischwasser bewirkt, daß die entsprechende Konzentration um das 10- bis 100-fache absinkt, d.h. beispielsweise der pH-Wert sich um etwa 1 bis 2 Einheiten nach oben oder unten verändert.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung sind Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen besteht, die mindestens um das 10-fache, bevorzugter um das 100-fache auseinanderliegen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. MAI 2000

Die Werte für die Konzentration der spezifischen Verbindung, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Konzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration der ausgewählten Verbindung entsprechen, die in der ersten Beschickung des Wasserreservoirs anzutreffen ist, nachdem sich die Basiszusammensetzung der Tablette vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Konzentration auf das 10- bis 100-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Konzentrationen der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung der Basiszusammensetzung der Tablette angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf die Konzentration der spezifischen Verbindung, z.B. das pH-Profil im Wasserreservoir ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Konzentration bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparmeter für das Screening aufzustellen. Beispielhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Teilchen getestet wurden.

Screening-Verfahren 1

Screening-Verfahren 1A wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines alkalischen Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

Vorratslösung: 7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)
5,850 g NaCl
aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml

pH 8-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
1,23 g 1 N NaOH

pH 10-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
32,6 g 1 N NaOH.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Screening-Verfahren 1B wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines sauren Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei kommerziell von der Firma Merck erhältliche Pufferlösungen verwendet, nämlich eine Citrat/HCl-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3 und eine Citrat/NaOH-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6.

Screening-Verfahren 2

Screening-Verfahren 2A und 2B wurden mit den folgenden Basiszusammensetzungsformulierungen durchgeführt, um entsprechende Bedingungen in einem Wasserreservoir, z.B. einem Toilettenspülkasten, zu simulieren.

Die entsprechenden Zusammensetzungen wurden in Wasser mit 17° dH mit den zwei unterschiedlichen Konzentrationen 2 g/l und 0,02 g/l gelöst.

Screening-Verfahren 2A

Alkalische Formulierung:

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
Natriumperborat-Monohydrat	9,00
Natriumpolyphosphat	48,00
Natriumcarbonat	28,00
Polyethylenglykol	4,00
Polymer	1,50
TAED	3,00
Enzyme	1,50
Tensid	3,50

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

25

Additive	1,50

Gesamt	100,00

Screening-Verfahren 2BSaure Formulierung:

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Screening-Verfahren 3:

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Wasserreservoir - wie zuvor dargestellt - eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Zulauf von Frischwasser herabgesetzt wird.

Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

AMENDED SHEET

~~SUBSTITUTE SHEET (RULE 23)~~

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

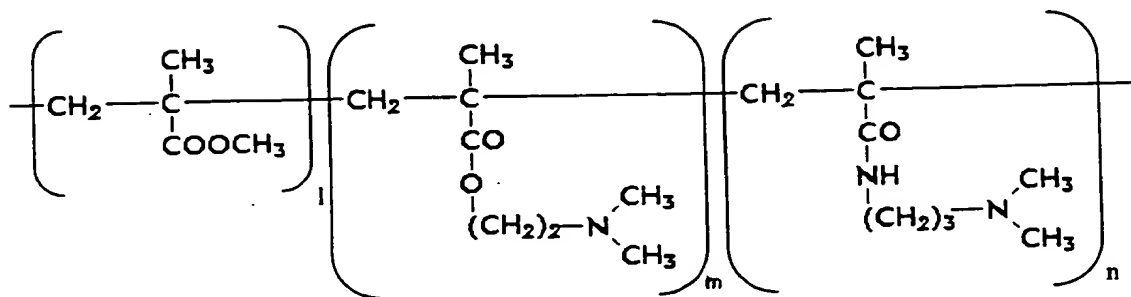
Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

Beispiel 3Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden „Polymer 1“, ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d.h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit $l/(l+m+n) = 0,35$; $m/(l+m+n) = 0,45$; $l+m+n = 1500-1800$.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massopolymerisation. Die Ergebnisse von Screeningtest 1A waren wie folgt:

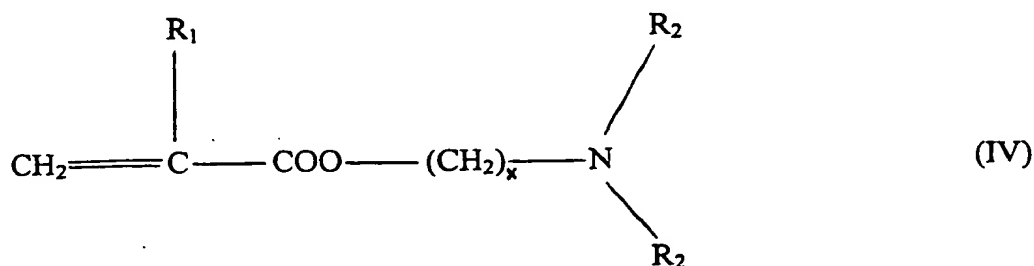
Screening-Verfahren 1A:

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30 °C [%]
10	7-8
8	81-88

Screening-Verfahren 2A ergab ähnlich gute Ergebnisse.

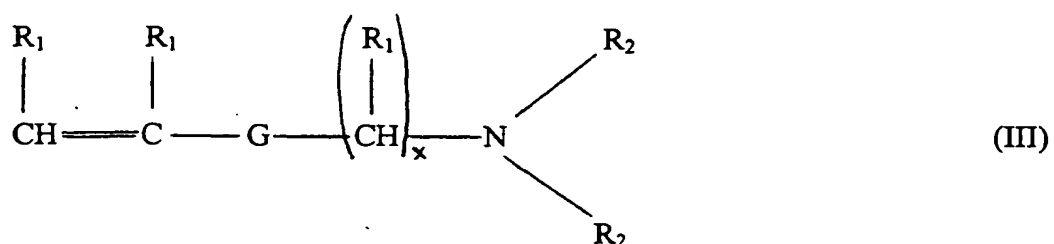
Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:



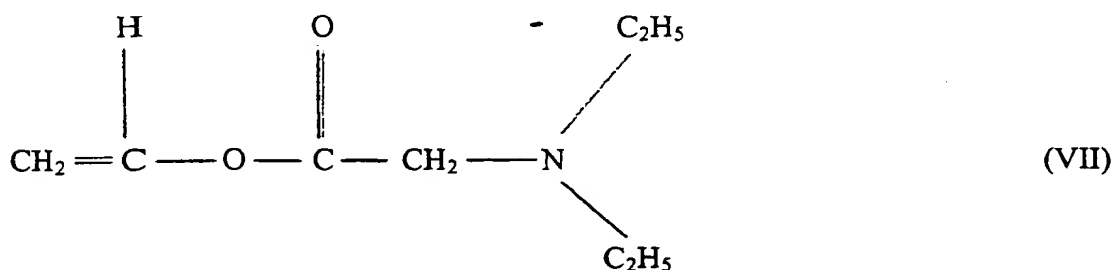
THIS PAGE BLANK (USPTO)

wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-OCONH-$ oder $-OCOO-$, R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel VII beruhen

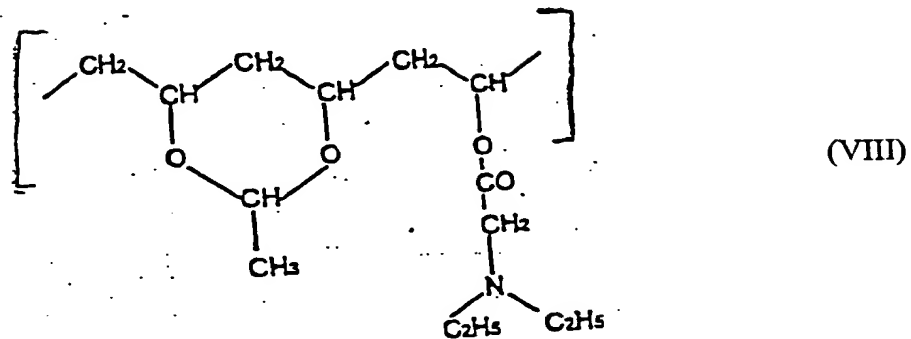


bspw. ein pH-empfindliches Polymer („Polymer 2“) mit der Wiederholungseinheit VIII, das kommerziell erhältlich ist von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA®,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

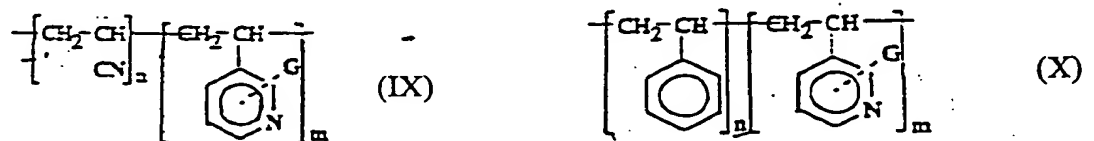
29



Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2A wurde ebenfalls mit „Polymer 2“ durchgeführt:

15 g „Polymer 2“ und 5 g Mowiol® 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12:8:1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1".

Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln IX und X, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



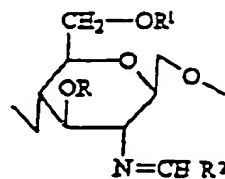
Ein Polymer gemäß obiger Formel X, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), „Polymer 3“, wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2A getestet:

10 g „Polymer 3“ wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25:1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1" und "Polymer 2".

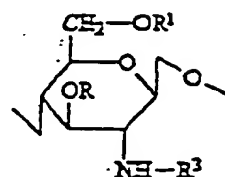
THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

Weitere Polymere sind (z.B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten XI und XII



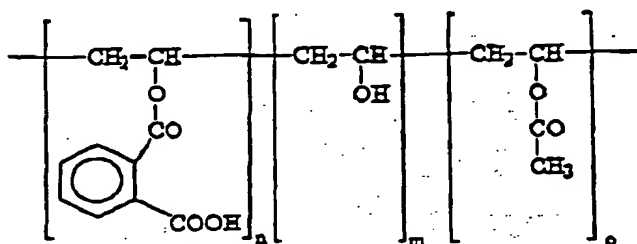
(XI)



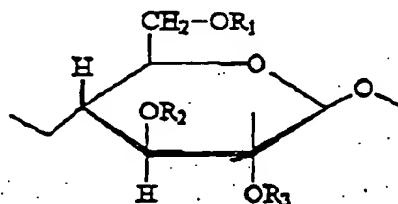
(XII)

In dem Fall, daß eine pH-Wert-Veränderung vom saureren zum neutraleren hin erfolgt, haben die folgenden beispielhaft genannten konkreten Polymere ihre Eignung in den Screening-Verfahren 1B und 2B bewiesen:

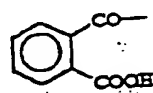
1. Polyvinylacetatophthalat



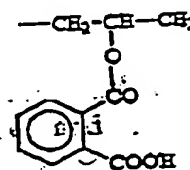
2. Hydroxypropylcellulosephthalat



in der R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Methyl, Ethyl, Carboxymethyl, Hydroxyethyl, Acetyl,



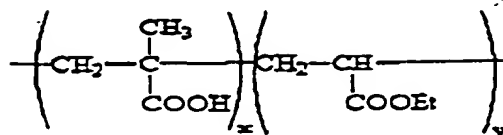
und



besteht.

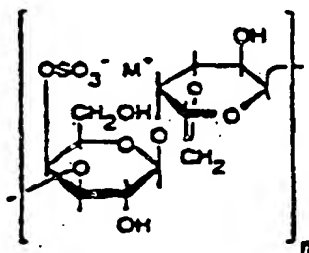
3. Acrylsäure/Ethylacrylat-Copolymer:

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Daneben ist es auch möglich, in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d.h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund der Komplexbildung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt.

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid κ -Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat. κ -Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



(XI)

Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 g κ -Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst. 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]
4 g/l	0,5-3,0
0,02 g/l	24,5-25,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung der Konzentration einer spezifischen Verbindung, z.B. des pH-Wertes, im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung. Unter anderem kommen für die erfindungsgemäße Umhüllung auch Verbindungen in Betracht, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf die Veränderung der Konzentration nicht-ionischer Verbindungen im umgebenden Medium reagieren. Darüberhinaus sind die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer Konzentrations-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene weitere kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösenden Aufgabe.

Beispiel 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Herstellung eines erfindungsgemäßen Teilchens

Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfindungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Hüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 5) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann der Kern vor Aufbringen dieser Umhüllung mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 wurde für 1a ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei bevorzugt eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols, bspw. des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant), zum Einsatz kam. Die Menge des aufgetragenen Überzugs kann vom Fachmann ohne weiteres in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kernes (der Kerne) variieren und entsprechend angepaßt werden. Die in den Beispielen 1b und 1c hergestellten Kerne wurden direkt, ohne zusätzlichen Schutzüberzug, mit der erfindungsgemäßen Umhüllung versehen.

Die Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. Schutzüberzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung sich bei Zulauf von Frischwasser schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene Substanz ihre Wirkung entfalten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1-10 Gew.-%, bevorzugt 4-8 Gew.-%, des Konzentrations-empfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens, aufgebracht.

Beispiel 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Herstellung erfindungsgemäßer Tabletten

a. Herstellung einer Tablette zur Verwendung bei einer Kaffeemaschine

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1c und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden. Eine mögliche Form einer solchen Tablette ist eine quaderförmige Tablette aus zwei im wesentlichen gleich dicken Schichten, wobei in der größten Fläche jeder dieser Schichten eine halbkugelförmige Ausnehmung gebildet wird, so daß beim Zusammenfügen der beiden Haltabletten ein im wesentlichen kugelförmiger Hohlraum im Inneren ausgebildet wird (siehe Fig. 1).

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 2, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm^2 hergestellt werden.

Tabelle 2

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Das Gesamtgewicht beider Haltabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g. Der bei Zusammenfügen der Haltabletten entstehende Hohlraum sollte einen Innendurchmesser haben, der größer ist als der Außendurchmesser des erfindungsgemäßen Teilchens.

Das gemäß Beispiel 1c und 4 hergestellte Teilchen wird in die halbkugelförmige Ausnehmung einer der beiden Haltabletten gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz z.B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000) auf die entsprechende Fläche der Haltablette aufgebracht und die zweite Haltablette auf die erste Haltablette aufgepreßt.

b. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 3, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 800 kg/cm² hergestellt werden.

Tabelle 3

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	20,0
Natriumcarbonat	10,0
Natriumbicarbonat	20,0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. Mai 2000

36

Trinatrium-NTA	8,0
Natriummetasilikat	20,0
Natriumsulfat	8,0
Natriumdichlorisocyanurat	8,0
Polymer	1,5
Nicht-ionisches Tensid	4,5

Das Gesamtgewicht beider Haltabletten zusammen liegt beispielsweise bei 23 g.

c. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tabelle ergibt sich aus der folgenden Tabelle 4:

Tabelle 4

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. MAI 2000

Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumberborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

d. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1b und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 5, wobei beide Haltabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm^2 hergestellt werden.

Tabelle 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Das Gesamtgewicht beider Haltabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch

- eine Basiszusammensetzung (2, 3; 2'), die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und
- mindestens ein Teilchen (6; 6'; 6''), mit
- mindestens einem Kern (8; 8'; 8''), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und
- einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9'; 9''), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt;

wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6'; 6'') bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir ausreichend hoch ist, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') oder eine

THIS PAGE BLANK (USPTO)

wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6; 6'; 6'') mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich - weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium - im Zeitraum von der Zugabe der Zusammensetzung zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs bis zur zumindest teilweisen Entleerung derselben aus dem Wasserreservoir auf- oder ablöst.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette (1; 1') vorliegt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Teilchen (6; 6'; 6'') so in oder an der Tablette (1; 1') angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1') ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern zu verhindern.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2,3) umgebenen Hohlraum (4,5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum (4,5) ein oder mehrere Teilchen (6) enthält, das allein bzw. die zusammengenommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum (4,5).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum (4, 5) aufgenommen ist bzw. sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) lose angeordnet ist (sind).
10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) fixiert ist (sind).
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6'; 6'') in mindestens einem Hohlraum (4') der Tablette (1') aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2') umgeben ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4') in einer der Oberflächen (11') der Tablette (1') ist, in der das (die) Teilchen (6'; 6'') zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') so in dem Hohlraum oder der Vertiefung (4') aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11') der Tablette (1') hervorsteht (hervorstehen).
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') lediglich ein einziges Teilchen (6'; 6'') enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung (4') im wesentlichen übereinstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') parallel zu einer der Oberfläche(n) (11'), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.
20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') sich zu der (den) Oberfläche(n) (11') nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6'; 6'') nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4') hindurchtreten kann (können).
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') lose angeordnet ist (sind).
22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') fixiert ist (sind).

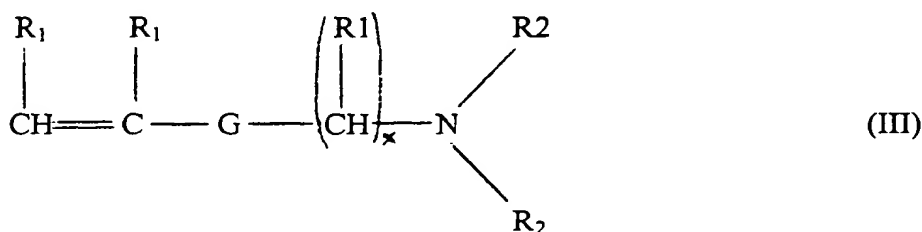
THIS PAGE BLANK (USPTO)

18. MAI 2000

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') mit einem Kleber (10') fixiert ist (sind).
24. Zusammenfassung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9'; 9'') wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH⁻-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.
28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

29. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.
30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist.
31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.
32. Zusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:

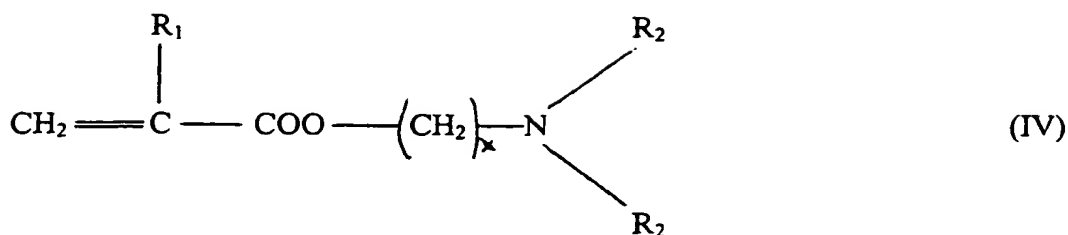


wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

45



wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

34. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Imin ist.
35. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist.
36. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine Pyridingruppe ist.
37. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß basische Funktion eine Imidazolgruppe ist.
38. Zusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.
39. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung κ -Carrageenan umfaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

40. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+ -Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.
41. Zusammensetzung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.
42. Zusammensetzung nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.
43. Zusammensetzung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.
44. Zusammensetzung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.
45. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.
46. Zusammensetzung nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V beruht:



THIS PAGE BLANK (USPTO)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

47. Zusammensetzung nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI beruht:



wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

48. Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner freien Hydroxylgruppe mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Veretherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.

49. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Kern(e) (8; 8'; 8'') mindestens ein Material umfaßt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

50. Zusammensetzung nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8") in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

51. Zusammensetzung nach Anspruch 49 oder 50, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8") in einer festen Form vorliegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zusammenfassung

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Zulauf von Frischwasser zum Wasserreservoir eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

THIS PAGE BLANK (USPTO)